

VALIDAÇÃO DE MODELO COMPUTACIONAL PARA CÁLCULO DE HIDRATAÇÃO DE CÁTIONS METÁLICOS

VALIDATION OF COMPUTATIONAL MODEL FOR CALCULATING METALLIC CATION HYDRATION

Victória Souza da Silva Miranda

Aluna de Graduação da química, no 5º período na FTESM
Período PIBIC ou PIBITI/CETEM: julho de 2023 a julho de 2023
v.smiranda399@gmail.com

Julio Cesar Guedes Correia

Químico Industrial, D. Sc.
Orientador
jguedes@cetem.gov.br

Lucas Andrade Silva

Engenheiro Químico, Mestrando
Coorientador
lucas.asilva@coppe.ufrj.br

RESUMO

A hidratação de cátions metálicos está presente em inúmeros processos naturais e industriais. A boa descrição deste fenômeno por métodos computacionais permite avaliar complexas reações de interesse na metalurgia extrativa e processamento mineral no meio aquoso. Com isso, neste trabalho foram avaliados dois métodos de cálculo da energia livre de hidratação de cátions por modelagem molecular utilizando a Teoria do Funcional de Densidade (DFT). Os resultados mostraram que a energia livre de Gibbs de hidratação (ΔG) calculadas por dois métodos, explícito (via 1) e implícito (via 2) estão em bom acordo com resultados experimentais. A via 1 apresenta menor desvio em relação aos dados de referência, com base nos valores dos erros calculados. Porém, para cátions monovalentes, a via 2 apresenta vantagem por envolver menor custo computacional. Mais cálculos estão sendo realizados para outros íons.

Palavras-chave: modelagem molecular, terras raras, solvatação, energia de hidratação.

ABSTRACT

The hydration of metallic cations is present in several natural and industrial processes. The good description of this phenomenon by computational methods allows the evaluation of complex reactions of interest in extractive metallurgy and mineral processing in aqueous media. Therefore, in this work two methods of calculating the free energy of hydration of cations by molecular modeling using the Density Functional Theory (DFT) were evaluated. The results showed that the Gibbs free energy of hydration (ΔG) calculated by two methods, explicit (route 1) and implicit (route 2), are in good agreement with experimental results. Route 1 presents the smallest deviation in relation to the reference data, based on the calculated error values. However, for monovalent cations, route 2 has an advantage because it involves less computational cost. More calculations are being performed for other ions.

Keywords: molecular modeling, rare earth, solvation, hydration energy.

1. INTRODUÇÃO

A hidratação de íons é um processo em que moléculas de água envolvem e estabilizam os íons, formando uma camada de solvatação ao seu redor. As interações eletrostáticas entre as cargas do íon e os dipolos das moléculas de água são responsáveis por essa estabilização quando o íon é colocado em água. Este fenômeno está presente em diversos processos que envolvam reações em meio aquoso, como extração de terras raras, por exemplo (SCAL; SERUFF; VERA, 2020).

Como a maior parte do processamento mineral e da metalurgia extrativa acontece em meio aquoso, um passo necessário para modelar reações complexas é a boa descrição da termodinâmica de hidratação dos íons envolvidos (KEPP, 2019). Métodos computacionais, como a modelagem por mecânica molecular ou mecânica quântica, possibilitam investigar e descrever detalhadamente reações com íons, permitindo simulações do comportamento atômico (PEREIRA et al., 2021). Essas simulações proporcionam *insights* valiosos sobre as interações íon-água e as propriedades das soluções iônicas (PESSOA et al., 2018).

A validação computacional da hidratação é um processo que compara os resultados das simulações computacionais com dados experimentais disponíveis. Isso é realizado de várias formas, considerando detalhes do sistema e os dados experimentais disponíveis (HEERDT; MORGON, 2011). Aspectos comuns examinados incluem a estrutura da camada de solvatação em torno dos íons, as energias de solvatação, as constantes dielétricas e as constantes de associação.

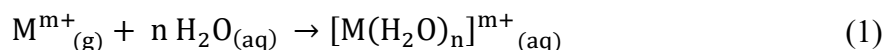
2. OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é testar e validar duas metodologias de modelagem molecular para cálculo de interação entre água e cátions para obtenção do valor de ΔG de hidratação.

3. METODOLOGIA

Foram selecionados os cátions metálicos Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , La^{3+} e Nd^{3+} . As estruturas foram desenhadas no *software* gráfico Avogadro (HANWELL et al., 2012).

Foram testadas duas vias para o cálculo da energia livre de hidratação dos cátions, ΔG . Na via (1) uma reação de hidratação considerando explicitamente as moléculas de água (Equação 1); na via (2) o cátion metálico puro sob efeito do modelo de solvente contínuo implícito SMD (*Solvation Model based on electron Density*) (MARENICH; CRAMER; TRUHLAR, 2009) (Equação 2).



Cálculos de otimização de geometria, frequência e solvatação foram conduzidos com o pacote Orca (NEESE, 2012) utilizando o método DFT composto B97-3c (BRANDENBURG et al., 2018). Este é um método moderno e robusto de custo computacional balanceado, o que motiva sua testagem e validação.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram considerados números médios de hidratação de seis moléculas de água, com exceção do La e Nd, com nove moléculas de água. Os resultados obtidos levaram às estruturas otimizadas dos aqua complexos dos cátions estudados, como mostra a Figura 1.

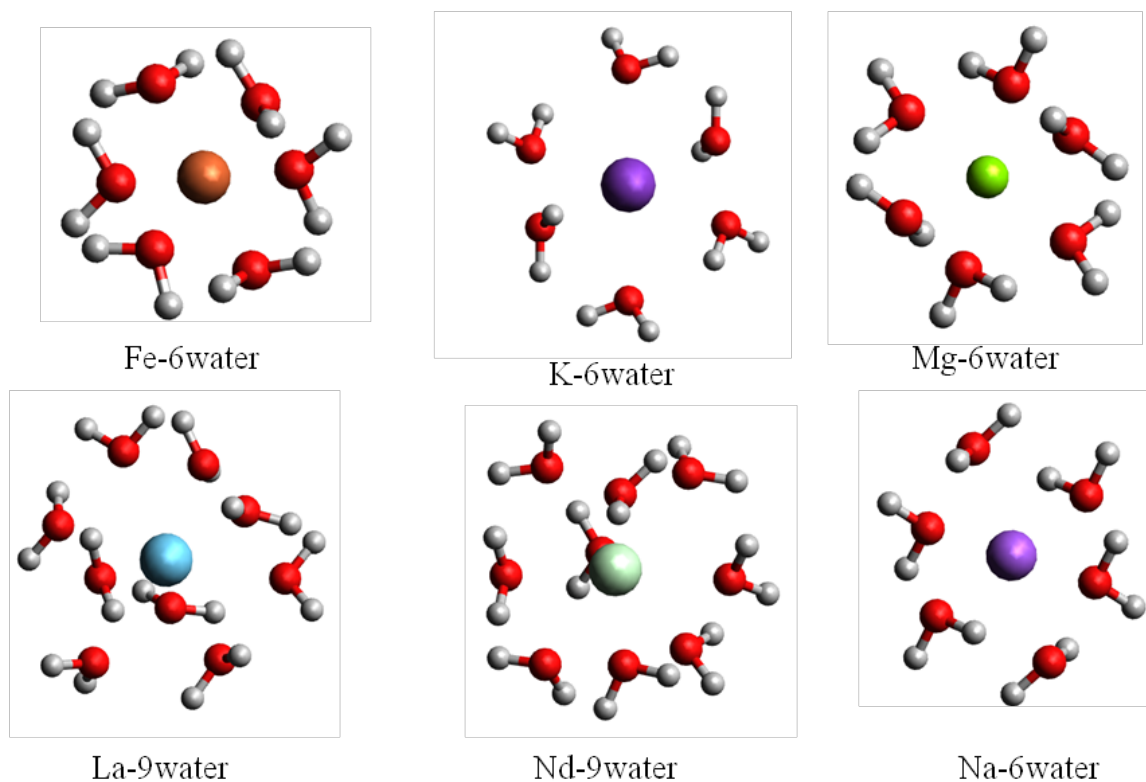


Figura 1: Estruturas dos aqua complexos de Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Fe^{3+} , La^{3+} e Nd^{3+} .

A Figura 2 traz os resultados do comparativo dos valores de ΔG calculados pelas duas vias propostas e valores experimentais obtidos da literatura (KEPP, 2019). Observou-se que os resultados obtidos pela via 1 resultam em menor erro comparado a via 2, como mostrado pelo valor do coeficiente angular do ajuste linear. Nas duas vias, a tendência dos valores de $-\Delta G$ cresce com a carga do cátion, representando o favorecimento do ΔG com a carga.

Na Figura 3 são apresentados os erros absolutos e relativos. De forma geral, a magnitude do erro é proporcional à magnitude das cargas, especialmente para o solvente implícito.

Analisando os cátions monovalentes, notou-se que a via 2 apresentou menor erro em contraste à tendência geral. Portanto, o solvente implícito é uma opção com melhor custo benefício para estes cátions, já que o método baseado em SMD não precisa incluir as moléculas do solvente, reduzindo o custo computacional envolvido.

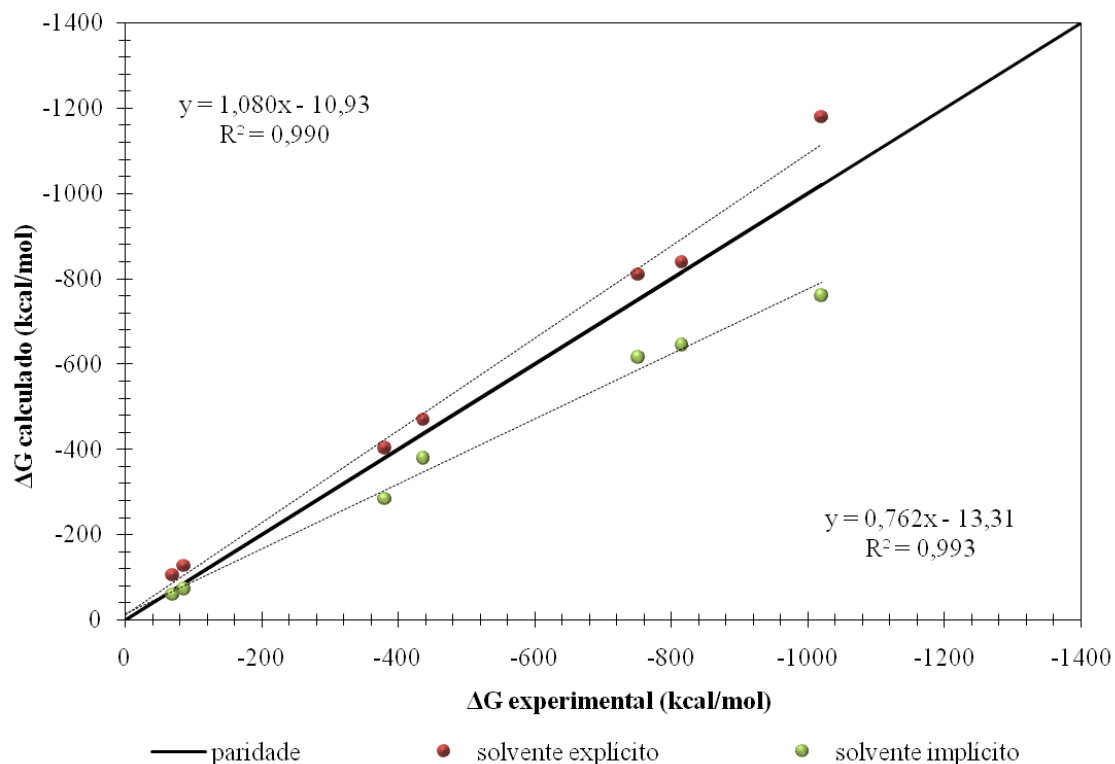


Figura 2: ΔG calculado versus ΔG experimental para os métodos com solventes explícitos e implícitos.

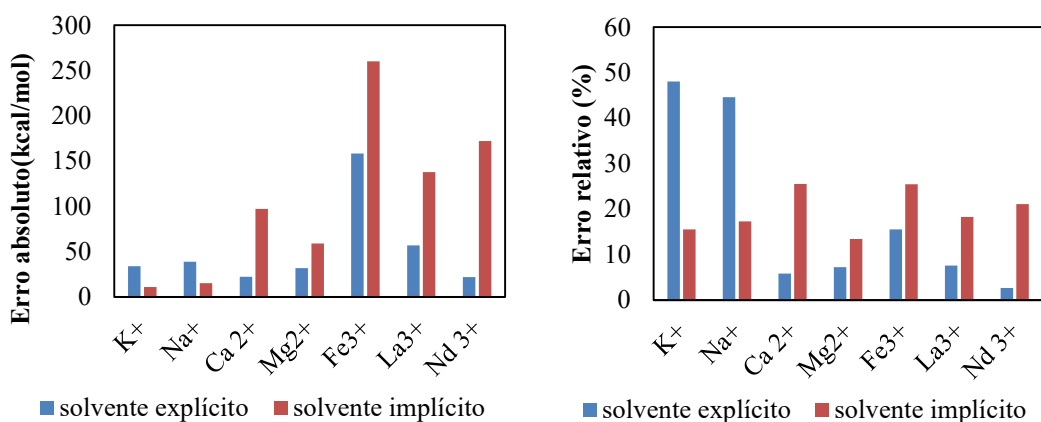


Figura 3: Erro absoluto e erro relativo do ΔG calculado para os solventes explícitos e implícitos.

5. CONCLUSÕES

Conclui-se que na comparação entre os valores de ΔG experimental e calculado, utilizando os métodos implícito (via 2) e explícito (via 1), o método com o solvente explícito é mais acurado, embasado nos valores dos erros calculados. Porém, para cátions monovalentes a via 2 é vantajosa por envolver menor custo computacional.

Mais cálculos estão sendo realizados para expandir a análise para mais íons.

6. AGRADECIMENTOS

Agradeço ao CNPq pela bolsa de iniciação científica e aos colegas pelo apoio.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BRANDENBURG, Jan Gerit et al. B97-3c: A revised low-cost variant of the B97-D density functional method. *The Journal of Chemical Physics*, [s. l.], vol. 148, n. 6, p. 064104, 2018.

HANWELL, Marcus D et al. Avogadro: An advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform. *Journal of Cheminformatics*, vol. 4, n. 8, p. 17, 2012.

HEERDT, Gabriel; MORGON, Nelson H. Validação computacional de métodos compostos no estudo de propriedades moleculares. *Química Nova*, vol. 34, n. 5, p. 868-873, 2011.

KEPP, Kasper P. Free Energies of Hydration for Metal Ions from Heats of Vaporization. *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 123, n. 30, p. 6536-6546, 2019.

MARENICH, Aleksandr V.; CRAMER, Christopher J.; TRUHLAR, Donald G. Universal solvation model based on solute electron density and on a continuum model of the solvent defined by the bulk dielectric constant and atomic surface tensions. **Journal of Physical Chemistry B**, vol. 113, n. 18, p. 6378-6396, 2009.

NEESE, Frank. The ORCA program system. *WIREsComputational Molecular Science*, vol. 2, n. 1, p. 73-78, 2012.

PEREIRA, Alexandre Moni et al. Reactive liquid-liquid test system ZnSO₄/D2EHPA: Equilibrium, thermochemical, structural, and spectroscopic insights from experiments and density functional theory. *Hydrometallurgy*, vol. 206, n. June, 2021.

PESSOA, Kelly Fernandes et al. STM-98 Revisão de Alguns dos Principais Métodos Utilizados em Modelagem Molecular - Parte I: Mecânica Molecular. Rio de Janeiro: CETEM/MCTIC, 2018.

SCAL, Maíra Labanca Waineraich; SERUFF, Luciana Amaral; VERA, Ysrael Marrero. Study of the separation of didymium from lanthanum using liquid-liquid extraction: Comparison between saponification of the extractant and use of lactic acid. *Minerals Engineering*, vol. 148, p. 106200, 2020.